

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

=> s de4134770/pn  
L2 1 DE4134770/PN

=> d 12 all

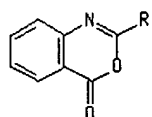
L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2001 ACS

Full Text	Citing References
-----------	-------------------

AN 1993:605895 CAPLUS  
DN 119:205895  
TI Particulate bleach activator compositions containing 4H-3.1-benzoxazin-4-ones  
IN Mueller, Reinhard; Oetter, Guenter; Oftring, Alfred; Schwendemann, Volker; Trieselt, Wolfgang  
PA BASF A.-G., Germany  
SO Ger. Offen., 9 pp.  
CODEN: GWXXBX  
DT Patent  
LA German  
IC ICM C11D003-395  
ICS C11D003-60; C11D003-22; C11D003-28  
ICI C11D003-395, C11D003-60, C11D003-22, C11D003-28  
CC 46-5 (Surface Active Agents and Detergents)  
FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
<u>DE 4134770</u>	A1	19930429	<u>DE 1991-4134770</u>	19911022
<u>WO 9308254</u>	A1	19930429	<u>WO 1992-EP2178</u>	19920921
W: AU, CA, JP, KR, US				
RW: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE				
<u>AU 9225771</u>	A1	19930521	<u>AU 1992-25771</u>	19920921
<u>PRAI DE 1991-4134770</u>		19911022		
<u>WO 1992-EP2178</u>		19920921		

GI



AB The title compns. contg. 30-95% benzoxazinone bleach activator (I; R = Ph, o-, p-, or m-tolyl, p-chlorophenyl, m-nitrophenyl, m-methoxyphenyl, m-methylsulfonylphenyl) and 5-70% additives comprising surfactants, carboxy polymers, polysaccharides, and/or polyalkylene glycols have good storage stability in detergent compns. contg. a peroxygen bleach such as Na perborate tetrahydrate, dissolve rapidly in water, and provide good bleaching of stained textiles during laundering. A dispersion of 100 g Na dodecylbenzenesulfonate in 800 g molten I (R = Ph) was prepd. at 130°, cooled, and milled to give particles with av. diam. 0.5-1 mm.

ST bleach activator benzoxazinone granulation stability; phenylbenzoxazinone bleach activator granulation; perborate bleach activator benzoxazinone; laundry detergent bleach activator; peroxygen bleach activator benzoxazinone

IT Glycosides  
RL: USES (Uses)  
(bleach activator granules contg. benzoxazinones and, storage-stable, sol.)

IT Bleaching agents  
(peroxygen, activators for, granulated benzoxazinone derivs. as)

IT Detergents  
(laundry, peroxygen bleach activators for, granulated benzoxazinone

- derivs. as)
- IT 9005-25-8, Starch, uses 25155-30-0, Sodium dodecylbenzenesulfonate  
60472-42-6, Acrylic acid-maleic acid copolymer sodium salt  
RL: USES (Uses)  
(bleach activator granules contg. benzoxazinone deriv. and,  
storage-stable, sol.)
- IT 1022-46-4, 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-one 16063-03-9 18595-87-4  
18600-52-7 18600-54-9 35673-24-6 82525-38-0 150177-71-2  
RL: USES (Uses)  
(bleach activator, granules contg., storage-stable, sol.)
- IT 10332-33-9, Sodium perborate monohydrate  
RL: USES (Uses)  
(bleaching agent, activators for, granulated benzoxazinones as)
- IT 37244-98-7  
RL: USES (Uses)  
(bleaching agents, activators for, granulated benzoxazinone derivs. as)

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 41 34 770 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 41 34 770.6  
㉑ Anmeldetag: 22. 10. 91  
㉒ Offenlegungstag: 29. 4. 93

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 11 D 3/395  
C 11 D 3/60  
C 11 D 3/22  
C 11 D 3/28  
// (C 11 D 3/395, 3:60,  
3:22, 3:28)

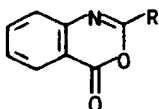
DE 41 34 770 A 1

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:  
Mueller, Reinhard, Dr., 6800 Mannheim, DE; Oetter,  
Guenter, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Oftring, Alfred,  
Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE; Schwendemann,  
Volker, Dr., 6730 Neustadt, DE; Trieselt, Wolfgang,  
Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

㉖ Körnige Bleichaktivatorzusammensetzung

㉗ Körnige Bleichaktivatorzusammensetzung, enthaltend  
A) 30 bis 95 Gew.-% Teile eines oder mehrerer 4H-3,1-Benzoxa-  
zin-4-on-Derivate I



I

in der R für Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl,  
m-Nitrophenyl, m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonyl-  
phenyl steht, oder einer Mischung aus den Verbindungen I  
und weiteren üblichen Bleichaktivatoren, mit Ausnahme von  
Mischungen aus 90 Gew.-% oder weniger der Verbindungen  
I und 10 Gew.-% oder mehr Pentaacetylglucose, und  
B) 5 bis 70 Gew.-% Teile eines oder mehrerer Zusatzstoffe aus  
den Stoffklassen

- (1) anionische Tenside,
- (2) nichtionische Tenside,
- (3) zwitterionische Tenside,
- (4) carboxylgruppenhaltige Polymerisate,
- (5) Polysaccharide,
- (6) Polyalkylenglykole.

DE 41 34 770 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue körnige Bleichaktivatorzusammensetzung aus 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Derivaten, gegebenenfalls weiteren üblichen Bleichaktivatoren und Zusatzstoffen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Bleichaktivatorzusammensetzung sowie Wasch- und Reinigungsmittel, welche diese körnige Bleichaktivatorzusammensetzung enthalten.

Viele Bleichaktivatoren, unter anderem auch 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Derivate, weisen besonders im Temperaturbereich zwischen 25 und 60°C eine zu geringe Wasserlöslichkeit auf und sind im Waschpulver nicht ausreichend lagerstabil. Eine Konfektionierung dieser Bleichaktivatoren zur Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit sowie der Wirksamkeit in der Waschflotte und zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit ist deshalb allgemein üblich.

Die US-A 44 83 778 (1) betrifft eine körnige Peroxybleichaktivatorzusammensetzung, welche als Bindemittel oder einhüllendes Material nichtionische Tenside, Polyethylenglykole, Fettsäuren, anionische Tenside oder filmbildende Polymere wie Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure, Hydroxyacrylsäure und Methacrylsäure oder Cellulosederivate enthält.

Die EP-A 062 523 (2) betrifft ein Bleichaktivator-Granulat, das durch Extrusion einer Mischung aus einem niedrig schmelzenden Tensid, einem Bleichaktivator wie N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin und einem Zuschlagstoff hergestellt wird.

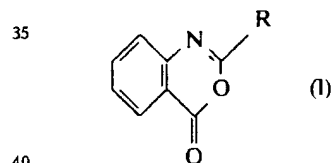
Die EP-A 456 109 (3) betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung aus Pentaacetylglucose, gegebenenfalls weiteren üblichen Bleichaktivatoren und Zusatzstoffen durch Umsetzung von Glucose mit Essigsäureanhydrid, destillative Entfernung von entstandener Essigsäure, Mischung der so erhaltenen Pentaacetylglucose mit den übrigen Komponenten und Konfektionierung. Soweit hierbei 4H-3,1-Benzoxazin-4-one mitverwendet werden, ist lediglich ein Gewichtsverhältnis dieser Verbindungen zu Pentaacetylglucose von 1:99 bis 90:10 offenbart.

Die bekannten Mittel des Standes der Technik sind auch in konfektionierter Form in Bezug auf die Auflösungsgeschwindigkeit und Wirksamkeit in der Waschflotte und die Lagerstabilität im Waschpulver noch verbesserungsbedürftig; insbesondere trifft dies auch auf 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Derivate zu.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, den geschilderten Nachteilen des Standes der Technik abzuwehren.

Demgemäß wurde eine körnige Bleichaktivatorzusammensetzung gefunden, welche

A) 30 bis 95 Gew.-Teile eines oder mehrerer 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Derivate der allgemeinen Formel



in der R für Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, m-Nitrophenyl, m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonylphenyl steht, oder einer Mischung aus den Verbindungen 1 und weiteren üblichen Bleichaktivatoren, mit Ausnahme von Mischungen aus 90 Gew.-% oder weniger der Verbindungen 1 und 10 Gew.-% oder mehr Pentaacetylglucose, und

B) 5 bis 70 Gew.-Teile eines oder mehrerer Zusatzstoffe aus den Stoffklassen

- 1) anionische Tenside,
- 2) nichtionische Tenside,
- 3) zwitterionische Tenside,
- 4) carboxylgruppenhaltige Polymerisate,
- 5) Polysaccharide,
- 6) Polyalkylenglykole,

enthält.

Die Komponenten A) und B) der erfindungsgemäßen Bleichaktivatorzusammensetzung sind in der Mischung im wesentlichen homogen verteilt.

Die Zusatzstoffe B) haben neben Bindemittelfunktion vor allem Dispergierfunktion, können aber auch in Form von überzügen ("coatings") eine Schutzfunktion für die Bleichaktivatoren gegen beispielsweise Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff ausüben.

Zur Verbesserung der Bleichaktivatorwirkung kann die Komponente A) neben den Verbindungen I noch weitere übliche Bleichaktivatoren enthalten. Das Gewichtsverhältnis der zusätzlichen Bleichaktivatoren zu den Verbindungen I beträgt hierbei üblicherweise 1:99 bis 90:10, vorzugsweise 1:99 bis 50:50.

Als zusätzliche Bleichaktivatoren kommen vor allem in Betracht:

- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-p-isononanoyloxybenzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;
- N-diacylierte und N,N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin und -ethylendi-

amin, N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;  
 – acylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose.

Daneben kommen aber auch noch als zusätzliche Bleichaktivatoren in Frage:

- N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid oder N-Methyl-N-mesyl-benzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z. B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- N,N'-Diacyl-sulfonylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfonylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-di-propionyl-sulfonylamid;
- Triacylcyanurate, z. B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglucuril und Tetrapropionylglycuril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z. B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- $\alpha$ -Acyloxy-polyacyl-malonamide, z. B.  $\alpha$ -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin.

Eine bevorzugte körnige Bleichaktivatorzusammensetzung besteht aus

- A) 40 bis 90 Gew.-%, der Verbindung I oder einer Mischung aus I mit weiteren üblichen Bleichaktivatoren,
- B) 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Zusatzstoffe B und
- C) 0 bis 20 Gew.-% hierbei üblicher Hilfsstoffe C.

Als anionische Tenside (1) für B kommen z. B. Alkalimetallsalze von Fettsäuren, Alkylbenzolsulfonate, Alkan-sulfonate,  $\alpha$ -Olefin-sulfonate, Hydroxyalkansulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, Alkylsulfate, Alkylethersulfate oder Fettalkoholethersulfate in Betracht. Bevorzugt werden Alkylbenzolsulfonate, insbesondere die Alkalimetall- und Ammoniumsalze von linearen C<sub>11</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonaten, z. B. Natriumdodecylbenzolsulfonat.

Als nichtionische Tenside (2) für B dienen beispielsweise primäre oder sekundäre Alkoholoxalkylate wie Fettalkoholethoxylate sowie Alkylphenoloxalkylate, Fettsäurealkylolamide und vor allem Alkylglykoside, insbesondere C<sub>8</sub>- bis C<sub>16</sub>-Monoalkylglucoside, z. B. C<sub>10</sub>-Monoalkylglucosid.

Als zwitterionische Tenside (3) für B kommen beispielsweise sekundäre und tertiäre Aminoxyde in Frage.

Als carboxylgruppenhaltige Polymerisate (4) für B kommen vor allem Homopolymerisate der Acrylsäure und Methacrylsäure sowie Acrylsäure und/oder Methacrylsäure enthaltende Copolymerisate sowie die zugehörigen Alkalimetall- oder Ammoniumsalze in Betracht. Besonders bevorzugt werden Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisate, insbesondere in teilneutralisierter Form, z. B. zu ca. 50%, als Natriumsalz vorliegendes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat (Gewichtsverhältnis Acrylsäure:Maleinsäure = 70:30).

Als Polysaccharide (5) für B dienen am vorteilhaftesten Stärke, Amylose sowie Derivate dieser natürlich vorkommenden Polysaccharide wie Carboxymethylcellulose, Celluloseacetathydrogenphthalat, Ethylcellulose oder sulfatierte Celluloseether. Am günstigsten kann hiervon Stärke selbst eingesetzt werden.

Als Polyalkylenglykole (6) für B eignen sich vor allem Polyethylenglykole und Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere.

Es können auch Mischungen aus mehreren Zusatzstoffen B aus einer der Gruppen (1) bis (6) oder aus verschiedenen Gruppen eingesetzt werden.

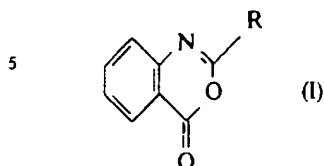
Die körnigen Bleichaktivatorzusammensetzungen können noch übliche Hilfsstoffe C in den hierfür üblichen Mengen enthalten. Übliche Hilfsstoffe, die z. B. als Sprengmittel, Dispergiermittel oder Konfektionierungsmittel dienen, sind beispielsweise Polymere wie Polyvinylpyrrolidon oder anorganische Salze wie Natriumsulfat oder Natriumtriphosphat.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße körnige Bleichaktivatorzusammensetzung zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, einer aliphatischen Di- oder Tricarbonsäure oder einer aromatischen Mono- oder Dicarbonsäure, welche zusätzlich Hydroxylgruppen im Molekül enthalten können, oder einer Mischung hieraus. Die genannten Carbonsäuren sind üblicherweise in der erfindungsgemäßen Bleichaktivatorzusammensetzung im wesentlichen homogen verteilt. Hierdurch wird eine Verbesserung der Farbstabilität bei der Lagerung in Waschpulvern bewirkt.

Als aliphatische Di- oder Tricarbonsäuren und aromatische Mono- oder Dicarbonsäuren, welche zusätzlich Hydroxylgruppen im Molekül enthalten können, eignen sich z. B. Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoesäure und Naphthalsäure. Bevorzugt werden Adipinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Benzoesäure.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

A) 30 bis 95 Gew.-Teile eines oder mehrerer 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Derivate der allgemeinen Formel



10 in der R für Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, m-Nitrophenyl, m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonylphenyl steht, oder einer Mischung aus den Verbindungen I und weiteren üblichen Bleichaktivatoren, mit Ausnahme von Mischungen aus 90 Gew.-% oder weniger der Verbindungen I und 10 Gew.-% oder mehr Pentaacetylglucose, in geschmolzenem Zustand mit

15 B) 5 bis 70 Gew.-Teile eines oder mehrerer Zusatzstoffe aus den Stoffklassen

- 20
- 1) anionische Tenside,
  - 2) nichtionische Tenside,
  - 3) zwitterionische Tenside,
  - 4) carboxylgruppenhaltige Polymerisate,
  - 5) Polysaccharide,
  - 6) Polyalkylenglykole,

und gewünschtenfalls weiteren Zusatz- und Hilfsstoffen mischt (Schritt a) und die resultierende Mischung durch Konfektionierung in eine körnige Form überführt (Schritt b).

25 Die reinen Verbindungen I schmelzen üblicherweise im Temperaturbereich von 100 bis 200°C. Handelt es sich um Mischungen der Verbindungen I mit weiteren üblichen Bleichaktivatoren, kann diese Mischung auch schon bei tieferen Temperaturen schmelzen. Bei Verwendung weiterer Bleichaktivatoren kann man diese den Verbindungen I vor oder gleichzeitig mit den Zusatzstoffen B hinzufügen. Somit führt man den Mischungsschritt (a) der geschmolzenen Bleichaktivatorkomponente A mit den Zusatzstoffen B zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 60 bis 180°C, vorzugsweise 80 bis 150°C durch. Die Zusatzstoffe B werden in der Schmelze von A klar gelöst oder fein dispergiert.

Für das Mischen der Komponenten A und B können alle hierzu üblichen Vorrichtungen verwendet werden, die im oben genannten Temperaturbereich der Schmelze betrieben werden können; insbesondere sind hier 35 Rühr- und Knetapparaturen sowie Extruder zu nennen.

Besonders vorteilhaft aus wirtschaftlicher Sicht ist es, das erfindungsgemäße Verfahren direkt im Anschluß an die Herstellung oder Reinigung der Verbindungen I durchzuführen, weil hierbei die Verbindungen I in der Regel in geschmolzenem flüssigen Zustand anfallen und nicht erst unter zusätzlicher Energiezufuhr geschmolzen werden müssen.

40 Der Konfektionierungsschritt (b) läßt sich im Prinzip mit allen üblichen Konfektionierungsmethoden durchführen. Es haben sich jedoch einige Ausführungsformen als besonders vorteilhaft herausgestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Konfektionierung (b) durch Mahlen der erstarrten Schmelze aus Bleichaktivatoren A und Zusatzstoffen B auf die gewünschte Teilchengröße vor. Zum Mahlen können alle hierzu üblichen Vorrichtungen verwendet werden; insbesondere sind hier 45 Hammermühlen, Stiftmühlen und Pralltermühlen zu nennen. Zur Erzielung guter Mahlergebnisse sollte die Schmelze auf Temperaturen unterhalb ca. 25°C abgekühlt sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Konfektionierung (b) durch Extrusion der geschmolzenen Mischung aus Bleichaktivatoren A und Zusatzstoffen B und anschließende mechanische Zerkleinerung auf die gewünschte Teilchengröße vor. Es können alle üblichen Extrudertypen hierzu verwendet werden; 50 bevorzugt werden gleichsinnig laufende kontinuierliche Zweiwellen-Extruder verwendet, sie weisen vorteilhafterweise ein abreinigendes Profil auf.

Die Verwendung von Extrudern bietet den zusätzlichen Vorteil, daß man den Mischungsschritt (a) und den Konfektionierungsschritt (b) in einer Vorrichtung durchführen kann.

Das über Düsen auf eine bestimmte Zähigkeit kristallisierte Produkt wird im Extruder zweckmäßigerweise zu 55 Endlosfäden ausgeformt und nach dem Abkühlen auf einem Kühlband zerkleinert. Die Kühlung der aus den Komponenten A und B bestehenden Schmelze im Extruder erfolgt vorzugsweise mit Kühlwasser von 30 bis 70°C, damit die Zähigkeit der Schmelze nicht zu hoch ist und somit eine gute Verteilung der einzelnen Komponenten nach dem Zumischen ermöglicht wird. Andererseits muß die Kühlung ausreichen, um genügend Kristallisationskeime zu erzeugen und eine Mindestzähigkeit zu erreichen, die erst eine Extrusion von formstabilen Fäden erlaubt. Dem Extruder können noch weitere Kühl- und Zerkleinerungsvorrichtungen nachgeschaltet 60 sein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nimmt man die Konfektionierung (b) durch Versprühen der geschmolzenen Mischung aus Bleichaktivatoren A und Zusatzstoffen B auf die gewünschte Teilchengröße vor. Zum Versprühen können alle hierzu üblichen Vorrichtungen verwendet werden; insbesondere sind hier 65 Sprüh-türme zu nennen.

Die Ausführungsformen der Konfektionierung durch Extrusion und durch Versprühen bieten zusätzlich den Vorteil, daß die Schmelze aus den Komponenten A und B hierbei durch Unterkühlung plastisch erstarrt, so daß eine hohe Auflösungsgeschwindigkeit der erhaltenen Körner in Wasser, also auch in der Waschflotte, erzielt

werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens der körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung umhüllt ("coatet") man im Anschluß an die Konfektionierung (b) die Körner zusätzlich mit einem oder mehreren der Zusatzstoffe B oder einer aliphatischen Di- oder Tricarbonsäure oder einer aromatischen Mono- oder Dicarbonsäure, welche zusätzlich Hydroxylgruppen im Molekül enthalten können, oder einer Mischung hieraus. Das Coaten erfolgt entweder durch Versprühen der bei niedriger Temperatur schmelzbaren Zusatzstoffe B oder der genannten Carbonsäuren oder durch Versprühen der wäßrigen Lösung dieser Substanzen über die Körner. Gegebenenfalls müssen die gecoateten Körner anschließend noch getrocknet werden.

Zum Coaten der Körner nach dem Konfektionierungsschritt (b) werden vorzugsweise Fettalkoholethoxylate, Polysaccharide wie vor allem Stärke, Polyethylenglykole, Alkylbenzolsulfonate wie vor allem Natriumdodecylbenzolsulfonat und Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisate wie vor allem zu ca. 50%, als Natriumsalz vorliegendes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat (Gewichtsverhältnis Acrylsäure:Maleinsäure = 70:30) als Zusatzstoffe B sowie Adipinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Benzoesäure als Carbonsäuren eingesetzt.

Die Körner der Zusammensetzung sollten im optimalen Fall einen mittleren Durchmesser von etwa 0,1 bis etwa 1 mm, insbesondere 0,5 bis 1 mm, aufweisen. Je nach angewandter Konfektionierungsmethode haben die Körner Prill-, Granulat-, Pellet- oder Kompaktatform. Die Körner sind in der Regel weiß. Sie lösen sich in lauwarmem Wasser innerhalb kurzer Zeit leicht auf und geben den Bleichaktivator in feinstdispersierter Form frei.

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittel, die 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, der erfindungsgemäßen körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung und die üblichen Bleichmittel in den üblichen Mengen enthalten. Insbesondere handelt es sich hierbei um Textilwaschmittel in Pulverform, denen die erfindungsgemäße körnige Bleichaktivatorzusammensetzung während oder im Anschluß an ihre Herstellung beigemischt wird. Übliche Bestandteile und Zusammensetzungen von Wasch- und Reinigungsmitteln sind dem Fachmann bekannt und brauchen deshalb hier nicht näher erörtert zu werden.

Die erfindungsgemäße körnige Bleichaktivatorzusammensetzung weist zusammen mit dem Bleichmittel eine ausreichend hohe Bleichwirkung in der Waschflotte auf. Die Zusammensetzung löst sich in der Waschlauge schon bei niedrigen Temperaturen im Bereich zwischen 20 und 40°C in kürzester Zeit feinstdispers auf und kann so ihre Wirkung rasch entfalten. Die häufig bei zu grobkörnigen Bleichaktivatorzusammensetzungen beobachteten Nachteile (Festsetzung der Körner im Gewebe, unregelmäßige und fleckenartige Bleichwirkung, Zerstörung der Textilfasern) treten nicht auf.

Weiterhin ist die erfindungsgemäße körnige Bleichaktivatorzusammensetzung im Waschpulver ausreichend, d. h. für mehrere Monate, lagerstabil; es sind im wesentlichen keine Verfärbungen oder Zersetzungs Vorgänge zu beobachten.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

100 g festes Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in 800 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on bei 130°C dispergiert. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Schmelze wurde in einer Hammermühle auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm zerkleinert.

##### Beispiel 2

100 g festes Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in 800 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on bei 130°C dispergiert. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Schmelze wurde in einer Hammermühle auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm zerkleinert. Danach wurde das Granulat durch Aufsprühen von 330 ml einer 30 gew.-%igen Natriumdodecylbenzolsulfonat-Lösung bei 80°C gecoatet und anschließend in einem Wirbelschichttrockner bei 60°C auf einen Wassergehalt von < 1% getrocknet.

##### Beispiel 3

100 g festes Natriumdodecylbenzolsulfonat und 5 g Benzoesäure wurden in 800 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on bei 130°C dispergiert. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Schmelze wurde in einer Hammermühle auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm zerkleinert.

##### Beispiel 4

100 g festes Natriumdodecylbenzolsulfonat und 5 g Benzoesäure wurden in 800 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on bei 130°C dispergiert. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Schmelze wurde in einer Hammermühle auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm zerkleinert. Danach wurde das Granulat durch Aufsprühen von 330 ml einer 30 gew.-%igen Natriumdodecylbenzolsulfonat-Lösung bei 80°C gecoatet und anschließend in einem Wirbelschichttrockner bei 60°C auf einen Wassergehalt von < 1%, getrocknet.

##### Beispiel 5

400 g festes Natriumdodecylbenzolsulfonat wurden in 500 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-



4-on bei 130°C dispergiert. Die auf 60°C abgekühlte Schmelze wurde durch Extrusion in einem gleichsinnig laufenden kontinuierlichen Zweiwellen-Extruder und anschließendes mechanisches Zerkleinern in einer Prallteller-  
 5 mühle auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm gebracht. Danach wurde das Granulat durch Aufsprühen von 330 ml einer 30 gew.-%igen Natriumdodecylbenzolsulfonat-Lösung bei 80°C gecoatet und anschließend in einem Wirbelschichttrockner bei 60°C auf einen Wassergehalt von < 1% getrocknet.

#### Beispiel 6

100 g wasserlösliche Stärke wurden in 800 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on bei 130°C  
 10 dispergiert. Die Schmelze wurde in einem Sprühturm auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm versprüht. Danach wurde das Granulat durch Aufsprühen von 330 ml einer 30 gew.-%igen Stärke-Lösung bei 80°C gecoatet und anschließend in einem Wirbelschichttrockner bei 60°C auf einen Wassergehalt von < 1% getrocknet.

#### Beispiel 7

300 g festes n-Decylglucosid wurden in 600 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on bei 130°C  
 20 gelöst. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Schmelze wurde in einer Hammermühle auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm gebracht. Danach wurde das Granulat durch Aufsprühen von 330 ml einer 30 gew.-%igen n-Decylglucosid-Lösung bei 80°C gecoatet und anschließend in einem Wirbelschichttrockner bei 60°C auf einen Wassergehalt von < 1% getrocknet.

#### Beispiel 8

25 100 g festes, zu ca. 50% als Natriumsalz vorliegendes Acrylsäure-Malein-β-säure-Copolymerisat (Gewichtsverhältnis Acrylsäure:Maleinsäure = 70:30) wurden in 900 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on bei 130°C gelöst. Die Schmelze wurde in einem Sprühturm auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm versprüht.

#### Beispiel 9

30 100 g festes Natriumdodecylbenzolsulfonat und 200 g festes, zu ca. 50%, als Natriumsalz vorliegendes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat (Gewichtsverhältnis Acrylsäure:Maleinsäure = 70:30) wurden in 700 g geschmolzenem 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on bei 130°C gelöst. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Schmelze wurde in einer Hammermühle auf eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 1 mm zerkleinert.

35 Zur Prüfung auf Lagerstabilität der Bleichaktivatorzusammensetzungen aus den Beispielen 1 bis 9 wurden jeweils 5 g des erhaltenen Granulats mit 95 g einer üblichen bleichaktivatorfreien Pulverwaschmittelzusammensetzung, enthaltend 16 Gew.-% Natriumperborat-tetrahydrat als Bleichmittel, vermischt. Nach sechs Wochen Lagerung bei 38°C und 76% relativer Luftfeuchtigkeit trat in allen Fällen weder eine Verfärbung des Waschpulvers noch ein merklicher Aktivitätsverlust beim Waschen auf.

#### Anwendungsbeispiele

45 Mit den in den Beispielen 1 bis 9 beschriebenen körnigen Bleichaktivatorzusammensetzungen wurden Waschmittelzubereitungen hergestellt, mit denen genau so gute oder teilweise sogar noch bessere Gesamtbleichwirkungen erzielt werden konnten wie mit den gleichen Zubereitungen, die anstelle der erfindungsgemäßen Bleichaktivatorzusammensetzung die gleiche Menge eines Mittels des Standes der Technik enthielten.

50 Zur Messung der Gesamtbleichwirkung (Bleichgrad) wurde jeweils die Mischung aus den 2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on-haltigen Granulaten aus den Beispielen 2 und 5 bis 9 und der nachfolgend beschriebenen Pulverwaschmittelzusammensetzung auf ihre Eignung für die Textilwäsche untersucht, wobei die Granulate und das Pulverwaschmittel so abgemischt wurden, daß der Gehalt der gesamten Waschmittelzubereitung an Bleichaktivator 4,0 Gew.-% betrug.

#### Zusammensetzung des verwendeten Pulverwaschmittels

55 6,25 Gew.-Teile Natriumdodecylbenzolsulfonat  
 4,7 Gew.-Teile ethoxylierter C<sub>13</sub>—C<sub>15</sub>-Oxoalkohol mit 7 mol Ethylenoxid  
 2,8 Gew.-Teile Talgfettseife  
 0,6 Gew.-Teile eines handelsüblichen wasserlöslichen Celluloseethers  
 60 2,0 Gew.-Teile Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure (Gew.-Verhältnis 30 : 70, mittlere Molmasse 70 000)  
 4,5 Gew.-Teile Natriumdisilicat  
 1,0 Gew.-Teile Magnesiumsilicat  
 25,0 Gew.-Teile Zeolith A  
 65 10,0 Gew.-Teile Natriumperborat-Monohydrat  
 12,0 Gew.-Teile Natriumcarbonat  
 27,15 Gew.-Teile Natriumsulfat

Von diesem Testwaschmittel wurden jeweils 8 g/l Waschflotte eingesetzt.

Folgende Waschbedingungen wurden angewendet:

Als Waschgerät wurde das Launder-O-meter der Firma Atlas verwendet.

Die Wasserhärte des Waschwassers betrug  $16,8^\circ\text{d} = 3 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{l}$  ( $\text{Ca}^{2+} : \text{Mg}^{2+} = 3 : 1$ ).

Die Waschzeit einschließlich Aufheizzeit betrug jeweils 30 Minuten und das Flottenverhältnis 1 : 14,3.

Es wurden folgende Testgewebe verwendet:

A: Baumwoll-Gewebe mit Immedialschwarz als Test-Anschmutzung (Testgewebe EMPA 115)

B: Polyester-Gewebe mit Carotin/Speiseöl-Anschmutzung

C: Baumwollnessel-Gewebe mit Tee/Rotwein-Anschmutzung.

Ermittelt wurde jeweils der Bleichgrad aufgrund photometrischer Messung der Remissionsgrade der Gewebe vor und nach der Wäsche im Elrepho (Datacolor) der Firma Zeiss bei einer Wellenlänge von 460 nm (Bariumweißstandard nach DIN 5033).

Für die Berechnung des Bleichgrades BG (in %) gilt folgende Beziehung:

$$\text{BG} = \frac{F_v - F_n}{F_v - F_o} \times 100$$

wobei für die Farbstärke F (= Schmutzigkeit des Gewebes) die Kubelka-Munk-Beziehung gilt:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

dabei bedeuten

R: Remissionsgrad (Meßgröße)

v: vor dem Waschen des angeschmutzten Testgewebes

n: nach dem Waschen des angeschmutzten Testgewebes

o: vor dem Anschmutzen des Gewebes.

Die Tabelle zeigt die errechneten Bleichgrade der Testgewebe jeweils als Mittelwerte aus je 3 Meßwerten nach Waschen bei 20°C, 38°C und 60°C. Als Vergleich wurde jeweils unter gleichen Bedingungen eine Waschmittelzubereitung getestet, die 4,0 Gew.-% des aufgeführten Bleichaktivators des Standes der Technik in konfektionierter Form enthielt.

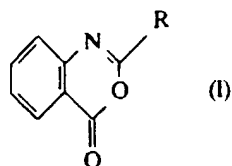
Tabelle

Bleichaktivator	Bleichgrad BG bei Testgewebe		
	A	B	C
Granulat aus Beispiel 2 (2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on/Natriumdodecylbenzolsulfonat im Gewichtsverhältnis 89 : 11 ohne coating)	39	85	67
Granulat aus Beispiel 5 (2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on/Natriumdodecylbenzolsulfonat im Gewichtsverhältnis 56 : 44 ohne coating)	56	88	72
Granulat aus Beispiel 6 (2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on/Stärke im Gewichtsverhältnis 89 : 11 ohne coating)	45	—	69
Granulat aus Beispiel 7 (2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on/n-Decylglucosid im Gewichtsverhältnis 67 : 33 ohne coating)	40	84	68
Granulat aus Beispiel 8 (2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on/Acrylsäure-Maleinsäure- Copolymerisat im Gewichtsverhältnis 90 : 10)	36	83	66
Granulat aus Beispiel 9 (2-Phenyl-4H-3,1-benzoxazin-4-on/Natriumdodecylbenzolsulfonat/ Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat im Gewichtsverhältnis 70 : 10 : 20)	—	—	66
zum Vergleich: N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin	21	75	63

Patentansprüche

1. Körnige Bleichaktivatorzusammensetzung, enthaltend

A) 30 bis 95 Gew.-Teile eines oder mehrerer 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Derivate der allgemeinen Formel



in der R für Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, m-Nitrophenyl, m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonylphenyl steht, oder einer Mischung aus den Verbindungen I und weiteren üblichen Bleichaktivatoren, mit Ausnahme von Mischungen aus 90 Gew.-%, oder weniger der Verbindungen I und 10 Gew.-% oder mehr Pentaacetylglucose, und

B) 5 bis 70 Gew.-Teile eines oder mehrerer Zusatzstoffe aus den Stoffklassen

- 1) anionische Tenside,
- 2) nichtionische Tenside,
- 3) zwitterionische Tenside,
- 4) carboxylgruppenhaltige Polymerisate,
- 5) Polysaccharide,
- 6) Polyalkylenglykole.

2. Körnige Bleichaktivatorzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Zusatzstoff B mindestens ein anionisches Tensid (1) aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate.

3. Körnige Bleichaktivatorzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Zusatzstoff B mindestens ein nichtionisches Tensid (2) aus der Gruppe der Alkylglucoside.

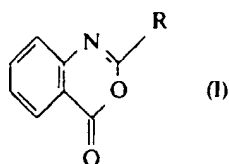
4. Körnige Bleichaktivatorzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Zusatzstoff B mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Polymerisat (4) aus der Gruppe der Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisate.

5. Körnige Bleichaktivatorzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Zusatzstoff B Stärke als Polysaccharid (5).

6. Körnige Bleichaktivatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend zusätzlich 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, einer aliphatischen Di- oder Tricarbonsäure oder einer aromatischen Mono- oder Dicarbonsäure, welche zusätzlich Hydroxylgruppen im Molekül enthalten können, oder einer Mischung hieraus.

7. Verfahren zur Herstellung einer körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man

A) 30 bis 95 Gew.-Teile eines oder mehrerer 4H-3,1-Benzoxazin-4-on-Derivate der allgemeinen Formel I



in der R für Phenyl, o-, m- oder p-Tolyl, p-Chlorphenyl, m-Nitrophenyl, m-Methoxyphenyl oder m-Methylsulfonylphenyl steht, oder einer Mischung aus den Verbindungen I und weiteren üblichen Bleichaktivatoren, mit Ausnahme von Mischungen aus 90 Gew.-% oder weniger der Verbindungen I und 10 Gew.-% oder mehr Pentaacetylglucose, in geschmolzenem Zustand mit

B) 5 bis 70 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Zusatzstoffe aus den Stoffklassen

- 1) anionische Tenside,
- 2) nichtionische Tenside,
- 3) zwitterionische Tenside,
- 4) carboxylgruppenhaltige Polymerisate,
- 5) Polysaccharide,
- 6) Polyalkylenglykole,

und gegebenenfalls weiteren Zusatz- und Hilfsstoffen mischt (Schritt a) und die resultierende Mischung durch Konfektionierung in eine körnige Form überführt (Schritt b).

8. Verfahren zur Herstellung einer körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konfektionierung (b) durch Mahlen der erstarrten Schmelze aus Bleichaktivatoren A und Zusatzstoffen B auf die gewünschte Teilchengröße vornimmt.

9. Verfahren zur Herstellung einer körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konfektionierung (b) durch Extrusion der geschmolzenen Mischung aus Bleichaktivatoren A und Zusatzstoffen B und anschließende mechanische Zerkleinerung auf die gewünschte Teilchengröße vornimmt.

10. Verfahren zur Herstellung einer körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch

gekennzeichnet, daß man die Konfektionierung (b) durch Versprühen der geschmolzenen Mischung aus Bleichaktivatoren A und Zusatzstoffen B auf die gewünschte Teilchengröße vornimmt.

11. Verfahren zur Herstellung einer körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Konfektionierung (b) die Körner zusätzlich mit einem oder mehreren der Zusatzstoffe B oder einer aliphatischen Di- oder Tricarbonsäure oder einer aromatischen Mono- oder Dicarbonsäure, welche zusätzlich Hydroxylgruppen im Molekül enthalten können, oder einer Mischung hieraus umhüllt.

12. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend 0,5 bis 20 Gew.-% der körnigen Bleichaktivatorzusammensetzung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65